

Requested Patent:

JP3033134A

Title: PRODUCTION OF FLAME-RETARDING POLYAMIDE RESIN MOLDING ;

Abstracted Patent: JP3033134 ;

Publication Date: 1991-02-13 ;

Inventor(s): URABE HIROSHI; others: 01 ;

Applicant(s): MITSUBISHI KASEI CORP; others: 01 ;

Application Number: JP19890166828 19890630 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: C08J7/00; C08L77/00 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce the title molding of improved flame retardancy by molding a polyamide resin composition comprising a specified polyamide and an unsaturated polyfunctional monomer and irradiating the molding with a radiation.

CONSTITUTION: A three-membered or larger lactam (e.g. epsilon-caprolactam) and a 2-22C diamine (e.g. ethylenediamine) are polycondensed with 0.1-40wt.% dimerized fatty acid (e.g. a dimer of linoleic acid) optionally in the presence of 20-150mueq/g of a 2-22C monocarboxylic acid and/or a 2-22C monoamine to obtain a polyamide of a melt viscosity (at 240 deg.C) of 2000-15000P. A molding obtained by molding a polyamide resin composition comprising 90-99.5% this polyamide and 10-0.5wt.% at least one unsaturated polyfunctional monomer selected from among isoallyl isocyanurate, diallyl isocyanurate and glycidyl diallyl isocyanurate is irradiated with a radiation at a dose of 5-30 Mrad.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-33134

⑤ Int. Cl.³

C 08 J 7/00

C 08 L 77/00

識別記号

3 0 5

C F G

K K Z

庁内整理番号

8720-4F

8720-4F

7038-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 難燃性ポリアミド樹脂成形物の製造法

⑯ 特 願 平1-166828

⑰ 出 願 平1(1989)6月30日

⑱ 発 明 者 浦 部 宏 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 発 明 者 小 沢 修 一 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社研
究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 出 願 人 日本化成株式会社 福島県いわき市小名浜字高山34番地

㉒ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性ポリアミド樹脂成形物の製造法

2. 特許請求の範囲

3員環以上のラクタム及びジアミンと二量体脂肪酸の重縮合によって得られるポリアミド90～99.5重量%及びトリアルイルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、グリシジルジアリルイソシアヌレートのうち少なくとも一種以上0.5～10重量%からなるポリアミド樹脂組成物を成形し、成形物を放射線照射することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂成形物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、難燃性が向上したポリアミド樹脂成形物の製造法に関する。

〔従来の技術〕

3員環以上のラクタム及びジアミンと二量体脂肪酸の重縮合によって得られる共重合ポリ

アミドは、弾性率が低く柔軟であるため、フィルム、チューブ等の分野で有望な材料である。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、最近、技術的な進歩にともない、該共重合ポリアミド成形物の難燃化が強く要望されている。しかしながら、現在までのところ、該共重合ポリアミドの難燃化は、その要望を満たす水準にまで達していない。本発明は、こうした実情の下に難燃性に優れた前記共重合ポリアミド成形物の製造法を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、上記した課題を解決するため、3員環以上のラクタム及びジアミンと二量体脂肪酸の重縮合によって得られる共重合ポリアミドの難燃化について鋭意検討した結果、特定の構造、即ち不飽和二重結合含有多官能モノマーを添加、放射線照射することにより、難燃効果を上げることを見出し、本発明に到達したのである。

すなわち本発明は、3員環以上のラクタム及びジアミンと二量体化脂肪酸の重縮合によって得られる共重合ポリアミド90～99.5重量%及びトリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、グリシジルジアリルイソシアヌレートのうち少なくとも一種以上0.5～10重量%からなるポリアミド樹脂組成物を成形し、成形物を放射線照射することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂成形物の製造法である。

本発明でいうポリアミドは、3員環以上のラクタムと、ジアミンと二量体化脂肪酸の重縮合によって得られる共重合ポリアミドである。3員環以上のラクタムとしては、具体的には、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドンのようなラクタムが挙げられる。

次に炭素数2～22のジアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、

ヘキサチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミン、2,2,4-(または2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、ビス-(4,4'-アミノシクロヘキシル)メタンのような脂環式ジアミン、キシリレンジアミンのような芳香族ジアミンなどが挙げられる。

更に二量体化脂肪酸としては、脂肪酸、例えば炭素数8～24の飽和、エチレン系不飽和、アセチレン系不飽和、天然または合成一塩基性脂肪酸を重合して得た重合脂肪酸である。具体的にはリノレン酸の二量体等が挙げられる。

市販されている重合脂肪酸は通常二量体化脂肪酸を主成分とし、他に原料の単量体酸や三量体化脂肪酸を含有するが、二量体化脂肪酸含量

が70重量%以上であるものが好ましい。なお、含有されている単量体酸はモノカルボン酸とみなすことができるので、本発明の共重合ポリアミドを製造する場合には考慮に入れる必要がある。また、市販されている重合脂肪酸はこれを蒸留して二量体化脂肪酸含量を高めて使用してもよい。

共重合ポリアミド中の二量体化脂肪酸の含量は、通常0.1～40重量%、好ましくは0.5～30重量%である。この量が低いと低温時の耐衝撃性改善の効果ができなくなる。逆にあまりに高いと熔融粘度が低すぎ、射出成形用としては不都合なものとなる。

また、重合時、炭素数2～24のジカルボン酸としてマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、トリデカジオン酸、テトラデカジオン酸、ヘキサデカジオン酸、ヘキサデセンジオン酸、オクタデカジオン酸、オクタデセンジ

オン酸、エイコサンジオン酸、エイコセンジオン酸、ドコサンジオン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸のような脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のような脂環式カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸等を物性を損なわない程度で添加してもかまわない。

本発明を実施するにあたり、炭素数2～23のモノカルボン酸及びまたは炭素数2～20のモノアミンを末端停止剤として添加してもよい。また、ポリアミド製造の反応中、上記酸と同じ役割を果たし得る相当する誘導体、例えば酸無水物、エステル、アミドなども使用することができる。

モノカルボン酸及びまたはモノアミンの量は、ポリアミド原料に対して20～1500 μ eq/g、好ましくは25～1000 μ eq/gである。

本発明の共重合ポリアミドの熔融粘度は、240℃で測定した値で通常2000～15000ポイズ、

好ましくは4000から10000 ポイズである。この溶融粘度が低すぎると成形品の物性が劣るようになる。逆に高すぎると成形困難となるので好ましくない。

本発明のポリアミドを製造する反応は、前記したポリアミド原料を用い、常法に従って反応を開始すればよく、上記モノカルボン酸および/またはモノアミンは反応開始時から減圧化の反応を始めるまでの任意の段階で添加することができる。また、カルボン酸とアミンとは同時に加えても、別々に加えてもよい。

次にトリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、グリシジルアリルイソシアヌレートといった不飽和二重結合含有多官能モノマーは、予めラジカル重合禁止剤を加えておくことが好ましい。

ラジカル重合禁止剤としては、ハイドロキノンメチルエーテル、2-*t*-ブチルハイドロキノン、*p*-ベンソキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブ

のような充填剤、染料、難燃化剤、帯電防止剤、銅化合物、酸化防止剤などの周知の添加剤を配合することもできる。

これらの充填剤は、機械的物性の強化、導電性の付与、変形防止、摩擦特性の改良、難燃性の向上等の種々の目的に応じて用いられる。

配合の方法としては、特に制限はなく、例えば主成分を予備混合しておき、得られた予備混合物を混練する方法、ポリアミド樹脂を予備混合または混練後、最後にガラス繊維を混練する方法等が挙げられる。前記混合は例えば二軸スクリュウ押出機、単軸スクリュウ押出機等により行うことができる。

このようにして得られる共重合ポリアミドは、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形等の各種の成形法により種々の成形品に成形される。

この発明に用いる放射線とは、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線などを挙げることができる。

照射雰囲気は空气中または不活性ガス（窒素

チル、4-*n*-ブチルフェノール、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、*N,N*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等が挙げられる。これらのうち、特に2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（以下BHTと略称する）が好ましい。その使用量は、多官能モノマーに対し50~100ppmが適当である。

かかる不飽和二重結合含有多官能モノマーの配合量は共重合ポリアミドに対して0.5~10重量%であり、好ましくは0.5~7重量%である。配合量が0.5重量%未満では、放射線の照射による効果は余り期待できない。また、10重量%以上では共重合ポリアミドの機械的性質の低下がみられる。

なお、本発明の組成物は更に、ガラス繊維、炭素繊維のような補強剤、粘土、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリカマグネシア、ガラスビーズ、石棉、グラスファイト、石膏など

やアルゴンガス）中で行われる。改質に必要な被照射体である成形物の大きさ、厚さ、形状などによって異なるが通常は5~30Mrad好ましくは10~20Mradが適当である。これが5Mrad未満では、線量が少なく所望の架橋効果が期待できない。また、30Mradをこえて照射しても、それ以上の効果は期待できず、逆に共重合体ポリアミド成形物の機械的性質の低下がみられる。

【実施例】

以下、本発明を実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1~6

共重合ポリアミドとして、 ϵ -カプロラクタム80重量部、ヘキサメチレンジアミン及びリノレン酸の二量体（ダイマー酸）40重量部を原料とする分子量2万のポリアミド、多官能モノマーとしてトリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、グリシジルジアリルイソシアヌレート（日本化成社製）をそれぞれ用意

第1表

項目	成分(重量部)				電子線 照射の 有無	燃焼性*5	
	PA樹脂 *1	TAIC *2	DAIC *3	GDAIC *4		燃焼速度 [mm/s]	樹脂の 滴れ
実施例1	100	1	—	—	有	0.7	少ない
“ 2	100	3	—	—	有	0.7	少ない
“ 3	100	—	3	—	有	0.7	少ない
“ 4	100	—	—	3	有	0.7	少ない
比較例1	100	—	—	—	有	0.8	多い
“ 2	100	3	—	—	無	0.9	多い

*1 PA樹脂: ポリアミド樹脂

*2 TAIC: トリアリルイソシアヌレート

*3 DAIC: ジアリルイソシアヌレート

*4 GDAIC: グリシジルジアリルイソシアヌレート

*5 燃焼性: UL94規格水平燃焼試験に準拠

し、第1表に記載の配合割合でこれらを混合し、二軸押出機を用いて温度250℃で混練してペレット化した。得られたペレットを乾燥後、温度250℃で射出成形して3.2mm厚の試験片(幅12.5mm×長さ12.5mm)を作成した。その後、これら成形物を2MeVの電子線加速機を用いて電子線を17Mrad照射した。

得られた試験片の難燃性はUL94規格水平燃焼試験に準拠して測定した。

燃焼試験の結果、燃焼速度が遅くなり、更に燃焼時の樹脂の滴れも少なかった。

比較例1および2

比較例として、第1表に記載の配合割合で実施例と同じ形状の成形物を成形した。この成形物を第1表に示す照射条件で電子線照射した。次いでこの成形物を実施例と同じく燃焼性を測定した。その結果を第1表に示したが燃焼試験で、比較例1および2では燃焼速度は速く、また樹脂の滴れも多かった。

【発明の効果】

以上のように、本発明の共重合ポリアミド樹脂成形物は難燃性に優れており、フィルム、チューブ等の分野で好適である。